

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-70322

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl.⁶
B 0 1 D 53/86
B 0 1 J 21/04
21/06
23/06

識別記号
Z A B

F I
B 0 1 D 53/36
B 0 1 J 21/04
21/06
23/06
23/10

Z A B Z
A
A
A
A

審査請求 未請求 請求項の数15 O.L. (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-172543

(22)出願日 平成10年(1998)6月19日

(31)優先権主張番号 特願平9-163717

(32)優先日 平9(1997)6月20日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 池田 伸三

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 安田 健

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素含有化合物の分解処理方法、触媒及び分解処理装置

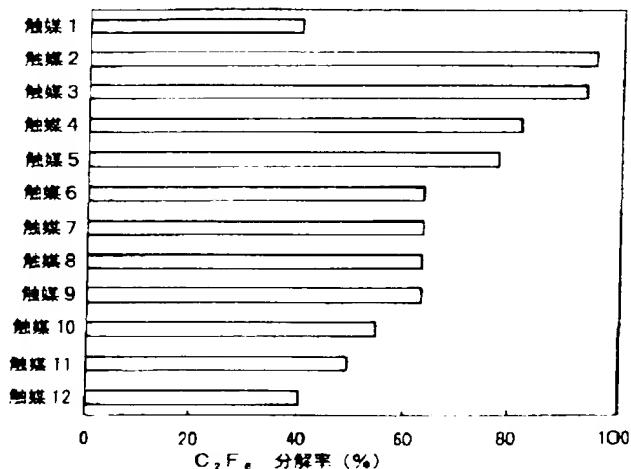
(57)【要約】

【課題】 C_2F_6 、 C_2F_4 などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を効率良く分解処理する。

【解決手段】 ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を含むガス流を、水蒸気の存在下でAlとNi、AlとZn、AlとTiからなる触媒のようにAlを含んでなる触媒と約200~800°Cで接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化する。

【効果】 ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を効率良く分解処理することができる。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲンとしてフッ素を含み該フッ素を炭素、窒素及び硫黄から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800°Cの温度で接触させて前記ガス流中のフッ素化合物を加水分解してフッ化水素に転化することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項2】 請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流を、A1を含み、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, S1の少ないとも1モル%の原子比がA1が50～99モル%で、Mが5.0～1モル%であることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項3】 請求項2に記載の方法において、前記触媒が更にSを含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項4】 請求項2に記載の方法において、前記触媒を構成する成分が各成分単独の酸化物或いはA1と他の成分との複合酸化物の状態で含まれてゐることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項5】 請求項1に記載の方法において、前記フッ素化合物を含むガス流がCF₄, CHF₃, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂よりなるフッ素化合物の少なくとも1%を含み、該フッ素化合物をCOとCO₂の少なくとも一方及びH₂Oと共に分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項6】 請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流がSF₆よりなるフッ素化合物を含み、該SF₆をSO₂とSO₃の少ないとも一方及びH₂Oと共に分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項7】 請求項1において、前記フッ素化合物を含有するガス流がNF₃よりなるフッ素化合物を含み、該NF₃をNOとNO₂とN₂Oの少ないとも一方及びH₂Oと共に分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項8】 ハロゲンとしてフッ素を含み該フッ素を炭素、窒素及び硫黄から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800°Cの温度で接触させて前記ガス流中のフッ素化合物を加水分解してフッ化水素に転化し、その後、該フッ化水素を含むガス流を水と接触させてフッ化水素を除去し、このフッ化水素を含む水をアルカリにより中和することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項9】 ハロゲンとしてフッ素のみを含むするハロゲン化合物を加水分解するためを使用する触媒において、A1酸化物を含んでなることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項10】 請求項9において、A1とZn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, S1及びPtの少ないもしくは少ないより選ばれた少なとも1モル%になり、A1～50

1: M (MはZn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, S1の少ないとも1モル%)の原子比がA1が50～99モル%で、Mが5.0～1モル%であることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項11】 請求項10に記載の触媒において、更にSを0.1～20重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項12】 請求項10に記載の触媒において、前記各成分が各成分単独の酸化物或いはA1と他の成分との複合酸化物の状態で存在することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項13】 請求項10に記載の触媒において、A1とPt少ないなり、Ptを0.1～2重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項14】 A1を含んでなる触媒を充填した反応器と、該反応器で処理されるガスと炭素、硫黄、窒素の1～5%の化合物を含むガス流に水蒸気を添加する水添加器と、該反応器に充填された触媒及び該反応器に導入されるガス化合物含有ガス流の少なくとも一方をフッ素化合物が加水分解しうる温度まで加熱するための加熱手段とを備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置。

【請求項15】 請求項14に記載の装置において、前記反応器の後段に該反応器より排出されたガス流を水で洗浄するための排水洗浄槽を備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、CF₄, C₂F₆, SF₆, NF₃などのようにハロゲンとしてフッ素を含むする化合物を低温で効率良く分解処理する方法及び触媒並びに分解処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 CF₄, C₂F₆, SF₆, NF₃などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含むするフッ素化合物がは、半導体・マテリアル、半導体洗浄剤などに大量に使用されている。しかし、これらの物質は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起すことが判明した。

【0003】 CF₄, C₂F₆, SF₆, NF₃などのガスは、分子構成成分としてフッ素(F)を多く含んでいて、そのフッ素は半導体の元素の中でもっとも電気陰性度が高く、化学的に非常に安定な物質を形成する。特にCF₄, C₂F₆などは分子内力が強く、反応性に乏しい物質である。この性質から、燃焼などでは分解するには高温に加熱する必要があり、大量のエネルギーを消費する。また、高温での分解反応は生成するフッ化水素などのガスによる装置材料の腐食速度が大きいため、適切な分解処理方法がないのが現状である。

【0004】 分解処理方法としては、現在提案されている

あるいは、高温での燃焼技術である。しかしながらこの方法では、プロパンなどの可燃ガスを使用するため、燃焼により大量のCO₂及び有害物質であるNO_xが生成する。また、プロパンなどの可燃ガスを使用するため爆発の危険性がある。また、1000°C近くで燃焼するため、ハロゲン化合物が分解で生成する腐食性ガスによって炉壁が損傷し、メタセチルの頻度が高くなり運転コストが大きくなる。従って、より低温でかつ有害物質を生成しないで分解できる技術が必要である。

【0005】ハロゲン化合物の分解触媒について、これまでに様々な特許が出版されているが、本発明の対象ガスであるハロゲンとしてハロゲンのみを含有するハロゲン化合物を分解したという報告はない。特開平3-66388号公報には、チタニアを含む触媒によるハロゲン化合物の加水分解について記載されているが、ハロゲンとしてハロゲンのみを含有するCF₄に対しては分解性能を示さないと記述されている。また、(Chem Lett. (1989) pp. 1901-1904)に記載されているように、岡崎らは、Fe₂O₃活性炭を用いてCF₃Cl-14(CF₃)₂を加水分解することを試みたが、分解しなかった。ハロゲンとしてハロゲンのみを含有するハロゲン化合物の分解については、特開平7-116466号公報に、アルカリ土類元素無機酸化物からなる分解剤を用いた例が報告されている程度である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、CF₄、CF₃F、SF₆、NF₃などのようにハロゲンとしてハロゲンのみを含有するハロゲン化合物を低温で効率良く分解する分解処理方法、及び高い分解率と長い触媒寿命を持つ分解触媒及び分解処理装置を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、CF₄、CF₃F、SF₆、NF₃などのようにハロゲンとしてハロゲンのみを含有する化合物を低温でかつ高効率で分解が可能であり、また分解ガス中の腐食性ガスによる装置の腐食が生じない分解処理方法の検討を詳細に進めた結果、本発明に至った。

【0008】即ち、ハロゲンとしてハロゲンのみを含有し、諸元素を炭素、硫黄及び空素から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の存在下でA1を含む触媒と約200~800°Cで接触させ前記ハロゲン化合物をハロゲン化水素に転化する方法を見いだした。

【0009】対象ガスであるCF₄、CF₃F等のようにハロゲンとしてハロゲンのみを含有するハロゲン化合物は、電気陰性度の高いハロゲンの性質から分子内力が強く、侵蝕性の高い物質であり、酸素との反応ではほとんど分解しない。したがいにH₂Oを添加して初めて高い分解率が得られる。

【0010】本発明の対象とするハロゲン化合物は、ハロゲンとしてハロゲンのみを含有するハロゲン化合物であ

る。化合物の構成成分としては、フッ素、炭素、酸素、硫黄、窒素などであり、化合物の一例としてはCF₄、CHF₃、CH₂F₂、CH₃F、C₂F₆、C₂H₂F₂、C₂H₃F、C₂F₄、C₂HOC₂F₂、C₂F₆、C₂F₄、SF₆、NF₃等である。

【0011】本発明のハロゲン化合物分解処理方法においては、A1を含んでなる触媒を用いる。A1は酸化物の形で用いられる。A1は単独で用いることができるが、そのほかに、Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Pt、Co、Zr、Ce、Siのうちの少なくとも1成分と組合せて用いることが出来る。さらに、これらの触媒にSを添加して触媒の分解活性を高めることができる。

【0012】触媒性能として必要なのは、高い分解率と長い触媒寿命を持つことである。これらの性能を示す触媒を詳細に検討した結果、A1、O₂単体でも使用する原材によって高い分解性能を持たすことができるを見出した。

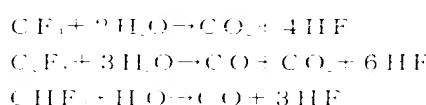
【0013】A1と、Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Pt、Co、Zr、Ce、Siのうちの少なくとも1成分とからなる触媒を用いることによって、A1を単独で使用する場合よりも分解率を高めることができる。これらの触媒中では、A1はA1₂O₃または添加した金属成分と複合酸化物の状態で存在する。Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Siは酸化物、またはA1との複合酸化物の状態で存在する。これらの触媒では、A1:M (=Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Siの少なくとも1つ)の原子比がA1が5.0~9.9モル%でMが5.0~1モル%であることが好ましい。またはA1とPtからなる触媒においては、Ptを0.1~2wt%含有することが好ましい。A1以外の添加成分の量を前記範囲内にすることによって高い分解率が得られる。

【0014】長い触媒寿命を得るには触媒中のA1₂O₃の結晶化を抑制することが有効であり、Ni、Znなどを含有してNiA1₂O₃、ZnA1₂O₃などのように、添加した金属成分とA1とを複合酸化物化することが望ましい。触媒性能向上の方法としては、触媒中にSを添加する方法がある。Sの添加方法としては、触媒調製時に硫酸塩を使用する、あるいは硫酸を使用する、などの方法を適用できる。触媒中のSはSO₄イオンの形などで存在し、触媒の酸性質を強める働きをする。Sの量は0.1~2.0重量%が好ましい。

【0015】本発明の分解処理方法では、CF₄、CF₃Fなどのハロゲン化合物を含むガス流中に酸素を添加してもよい。分解ガス中のCO₂などの酸化反応に使うことができる。

【0016】ハロゲン化合物の分解反応の代表的な反応には次のようないわがある。

【0017】



… (式1)
… (式2)
… (式3)

(式2) 及び (式3) の反応では CO が生成するが、本発明の触媒は CO 酸化性能も有するため、酸素が存在すれば CO を CO_2 に変換することができる。

【0018】添加する本蒸気の量は、処理するフッ素化合物中の F 数と少なくとも同等の本素分子が存在するよう調節する必要がある。これにより、化合物中のフッ素をフッ化水素に転化することができ、後処理しやすい形態にできる。

【0019】フッ素化合物を加水分解する反応温度は、約 200 ~ 800°C が好ましい。炭素とフッ素と水素からなり、とも構成されるフッ素化合物を処理する場合の反応温度は、約 500 ~ 800°C が好ましい。これ以上の高温で使用すると、高分解率は得られない。触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食が進みやすくなる。ハロゲンとしてフッ素のみを含有した素を炭素、硫黄及び窒素から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を触媒と接触させるに当たっては、ガス流中のフッ素化合物の含有量を 0.1 ~ 1.0 vol% とすることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 ~ 3.0 vol% である。また、空間速度は、1.00 每時 ~ 10.000 每時が好ましく、さらに好ましくは 1.00 每時 ~ 3.000 每時である。空間速度 (h⁻¹) は反応ガス流量 (ml/h) / 触媒量 (ml) で求められる。

【0020】本発明によるフッ素化合物分解処理方法においては、分解生成物としてフッ化水素、二酸化炭素などが生成する。このほかに SO_2 、 SO 等の硫黄酸化物及び NO_2 、 NO 等の窒素酸化物が生成する場合もある。これらの分解生成物を除去するためにはアルカリ溶液で洗浄したり或いは水で洗浄することが好ましい。水で洗浄する方法は、装置の腐食を抑制してフッ化水素を除去する方法として好ましい。ただし、水洗浄の場合は、その後、フッ化水素を含む水をアルカリで中和することが望ましい。アルカリとしては、水酸化カルシウムや水酸化ナトリウムの水溶液、タリリ液などの一般的なアルカリ試薬を使用することができる。

【0021】本発明の触媒を調製するための A1 原料としては、マーアルミナ、マーアルミナとマーアルミナの混合物などを使用することができる。特にマーアルミナを A1 原料として用い、焼成により酸化物を形成したものは高い分解活性を示す。

【0022】本発明の触媒を調製するための各種金属成分の原料としては、硝酸塩、硫酸塩、アモニア水塩、塩化物などを用いることができる。N1 原料としては硝酸カルシウムや硫酸カルシウムなどを使用することができる。これらの水和物も使用できる。A2 原料としては、硫酸チタン、チタニアアルミニウムを使用することができる。

【0023】本発明の触媒の製造法は通常の触媒の製造に用いられる沈殿法、含浸法、混練法、などいずれも使用できる。

【0024】また、本発明における触媒は、そのまま粒状、ハルカム状などに成形して使用することができる。成形法としては、押出し成形法、打鍛成形法、転動造粒法など目的に応じ任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のハルカムや板にコーティングして使用することができる。

【0025】本発明の処理方法を実施するため使用される反応器は、通常の固定床、移動床あるいは流動床型のものでいいが、分解生成ガスとして日本などの腐食性のカスが発生するので、これらの腐食性のカスによって損傷しない材料で反応器を構成すべきである。

【0026】本発明の処理方法を実施するため使用される処理装置は、前述の反応器の他に、ガス流中のフッ素化合物の濃度を調節する手段例えばガス流に対して窒素あるいは空気あるいは酸素を供給する手段、ガス流と前記触媒とを 200 ~ 800°C の温度で接触させるために少なからず一方を加熱する手段、前記フッ素化合物を分解するためには水蒸気あるいは水を前記ガス流に対して添加する手段、前記反応器に充填された触媒に前記ガス流が接触することによって生成した分解生成物を水及びあるいはアルカリ水溶液で洗浄して該分解生成物中の二酸化炭素の一部と SO_2 、 SO 等の硫黄酸化物の一部と NO_2 、 NO 等の窒素酸化物の一部とフッ化水素とを除去する排ガス洗浄槽とを具備する。排ガス洗浄槽の後段に除去されなかつた前記分解生成物中の二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物を吸着剤などによく吸着する手段を設けることは更に好ましい。

【0027】既設の半導体工場で本発明のフッ素化合物含有ガスの処理方法を適用することができる。半導体工場には一般に酸成分ガスの排ガス処理装置があるため、これを利用し、本発明の触媒のみを以下などのフッ素化合物の排ガスラインに設置し、水蒸気を添加して加熱すれば、フッ素化合物を分解処理することができる。また、本発明の装置全体あるいは一部を上部ガス等に積載し、廃棄されたフッ素化合物諸ガス等を貯蔵している場所へ移動して、含有されているフッ素化合物を抜き出し、直接処理することができる。また、排ガス洗浄槽内の洗浄液を循環する循環水、ガス、排ガス中の二酸化炭素を吸着する排ガス吸着槽を同時に搭載して上部にまた、発電機などを搭載してもよい。

【0028】本発明のフッ素化合物の分解処理方法によれば、低温でフッ素化合物を分解することができる。運動ガスを低減できる。

【0029】フッ素化合物含有ガスを処理する場合、分

解して生成するHFなどの酸成分による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が低温であるため腐食速度が小さく、装置のメチオニア類度を減らすことができる。

【0030】本発明のハロゲン化合物の分解処理方法は、ハロゲン化合物を分解する触媒反応工程と分解生成カス中の酸成分を中和除去する排ガス洗浄工程とからなり、装置を小型化できる。

【0031】ハロゲン化合物の分解は水蒸気との反応によるため、分解処理方法としての安全性が高く、可燃ガスを使用した場合のように爆発などの危険性がない。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0033】図1は、半導体シリコン工程で用いられる場合のハロゲン化合物の分解処理プロセスの一例を示す。

【0034】シリコン工程では、減圧したシリコンガス内にCl₂などのハロゲン化合物とを入れて、フラッシュヒート20分間励起し、半導体と反応させる。その後チャンバー内をN₂で置換し、ハロゲン化合物の濃度を数%に希釈して約1.0L/minでシリコンガス内から排出している。

【0035】この排出ガスに空気3を添加しCl₂などのハロゲン化合物を希釈した。このとき空素を添加して希釈してもよい。また、空素と酸素を添加して希釈してもよい。この希釈ガスは、さらに水添加器4により水蒸気を添加した反応ガス5を分解工程に送る。分解工程は、触媒を充填した反応器を用いて行う。反応ガス中のハロゲン化合物の濃度は約0.5～1%である。分解工程では、反応ガス5を、空間速度1.0～0.0每時（空間速度（h⁻¹）=反応ガス流量（ml/h）/触媒量（ml））の条件でA1を含む触媒上約2.0～8.00°Cで接触させる。この場合、反応ガスを加熱してもよい。電気炉などにより触媒を加熱してもよい。分解ガス6は、排ガス洗浄工程に送られる。排ガス洗浄工程では、分解ガス6に水7がスプレーされ、分解ガス中の酸成分が除去された排ガス8が手外に放出される。酸性ガスを含んだ酸性排水9は、半導体工場既設の排水処理設

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のハロゲン化合物}}{\text{供給したハロゲン化合物}} \times 100 (\%) \quad \cdots (\text{数1})$$

【0041】以上に上記条件において試験に供した各触媒の調製法を示す。

【0042】触媒1：市販のマグネシウム粉末を120°Cで2時間乾燥した。この乾燥粉末2.00gを300°Cで0.5時間焼成し、さらに焼成温度を700°Cに上げ2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、5.00kgf/cm²の圧力を加圧成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒はA1₂O₃となる。

備で処理される。Cl₂などのハロゲン化合物の分解率は、反応ガス5と分解ガス6をFID（Flame Ionization Detectorの略称）ガスクロマトグラフ、TCD（Thermal Conductivity Detectorの略称）ガスクロマトグラフを用いて分析し、入口及び出口の物質収支により求められる。

【0036】図10に、本発明の処理装置の一例を示す。エッセンス工程からのハロゲン化合物ガスは、入口スプレー1.0で水がスプレーされ、ガス中のSiF₄等の不純物が除去される。このガスと、空気3及びイオン交換樹脂1.1等で精製された水7とが予熱器1で内管ヒーター1.3により加熱されるようになっている。反応器1.5はA1を含む触媒1.4を充填したものである。又、反応器1.5の後段に、水のスプレー手段1.6を有する冷却室1.7及び水のスプレー手段1.8を有し、充填材1.9を含む排ガス洗浄槽2.0を備えている。排ガス8はイオウ2.1により引かれ、酸性排水9は水1.2で引かれる。なお、排ガス洗浄槽の脱水器を含む水は、予めヒート交換処理して、純水原料として再利用することができる。

【0037】（実施例1）本実施例は、各種ハロゲン化合物分解触媒の活性を調べた例である。

【0038】純度99.9%以上のCl₂ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスは、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を約0.2mL/minで反応管上部へマイクロチップホールを用いて供給しガス化させた。反応ガス中のCl₂濃度は約0.5%であった。この反応ガスを、電気炉により反応管外部から所定温度に加温した触媒と空間速度2.0～0.0每時で接触させた。

【0039】反応管は内径3.2mmのインゴム製の反応管で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインゴム製の熱電対保護管を有している。触媒層を通過した分解生成カスはアセトカルボン酸溶液中にノブリングさせ、系外に放出した。Cl₂の分解率は、FIDガスクロマトグラフ、TCDガスクロマトグラフにより、次式で求めた。

【0040】

【数1】

【0043】触媒2：市販のマグネシウム粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末2.00gに、硝酸鉛6.0g和物8.5～3.8gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Zn=9.1:9.3モル%である。この触媒は、A1酸化物、Zn酸化物のほかにZn-A1₂O₃の複合酸化物を含む。

【0044】触媒3：市販のペーマイトを120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硫酸ニッケル6水和物50.99gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:N1=9.1:9(モル%)であった。この触媒は、A1酸化物、N1酸化物、N1(A1O₄)複合酸化物及びS酸化物を含む。

【0045】触媒4：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末30.0gに、硝酸ニッケル6水和物12.5, 0.4gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:N1=9.1:9(モル%)であった。この触媒は、A1酸化物、N1酸化物及びN1(A1O₄)複合酸化物を含む。

【0046】触媒5：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末30.0gに30%硫酸チタン溶液3.54, 4.4gを純水約300gを添加しながら混練した。混練後、250~300°Cで約5時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:T1=9.1:9(モル%)であった。

【0047】触媒6：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸鉄9水和物14.5, 9.5gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Fe=9.1:9(モル%)であった。

【0048】触媒7：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、塩化第二水和物9.5, 4.3gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Si=9.1:9(モル%)であった。

【0049】触媒8：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、ジヒドロジアンモニウムP₂O₅(II)硝酸溶液(P₂O₅濃度1.5wt%)22.2gを純水200mlで希釈した水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒はA1:O=1.00重量%に対しP₂O₅を0.68

重量%含んでいた。

【0050】触媒9：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末30.0gに、硝酸コバルト6水和物12.5, 8.7gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Co=9.1:9(モル%)であった。

【0051】触媒10：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸ジルコニウム水和物7.6, 7.0gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Zr=9.1:9(モル%)であった。

【0052】触媒11：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸セリウム6水和物12.4, 6.2gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Ce=9.1:9(モル%)であった。

【0053】触媒12：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末30.0gに、20wt%シリカゲル12.9, 1.9gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Si=9.1:9(モル%)であった。

【0054】上記触媒1~12の反応温度700°Cでの試験結果を図2に示す。A1とZnからなる触媒及びA1とN₁からなる触媒の分解活性が他にぬきんで高い。次いでA1とT₁からなる触媒の分解活性が高い。触媒3か触媒4よりも高活性を有するのは、Sの効果と思われる。

【0055】(実施例2) 本実施例は、実施例1の触媒4と同じA1原料、N₁原料を用い、A1+N₁の組成を変化させた触媒を調製し、C₂F₆の分解活性を調べた結果である。

【0056】触媒4~11：市販のペーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸ニッケル6水和物8.52gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5~1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1:N₁=9.9:1(モル%)であった。

【0057】触媒4-2：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸ニッケル6水和物6.6-5.9gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=9.5:5(モル%)であった。

【0058】触媒4-3：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸ニッケル6水和物21.0-8.2gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=8.0:2.0(モル%)であった。

【0059】触媒4-4：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸ニッケル6水和物3.6-1.16gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=7.0:3.0(モル%)であった。

【0060】触媒4-5：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸ニッケル6水和物5.6-2.1gを混ぜ、水を添加しながら混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=6.0:4.0(モル%)であった。

【0061】触媒4-触媒4-1から触媒4-5の活性を、C₂F₆濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図3に示す。Ni/(Ni+Al)のモル%が2.0-3.0モル%のとき最も活性が高く、次いで5-40モル%のときに活性が高い。

【0062】(実施例3) 本実施例は、実施例1の触媒2と同じAl原料、Zn原料を用い、AlとZnの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べたものである。

【0063】触媒2-1：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸亜鉛6水和物21.5-6.8gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Zn=8.0:2.0(モル%)であった。

【0064】触媒2-2：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末20.0gに、硝酸亜鉛6水和物3.6-9.48gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=7.0:3.0(モル%)であった。

し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=7.0:3.0(モル%)であった。

【0065】触媒2-3：市販のベーマイト粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末126.65gに、硝酸亜鉛6水和物9.6-3.9gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250-300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Zn=8.5:1.5(モル%)であった。

【0066】触媒2-触媒2-1から触媒2-3の活性を、C₂F₆濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図4に示す。Ni/(Ni+Al)のモル%が1.0-3.0モル%のときに最も活性が高い。

【0067】(実施例4) 本実施例は、C₂F₆、CH₄F₆、C₂H₂F₆の分解を反応温度を変えて行った結果である。試験条件は、空間速度1,000每時とし、ヘリガス化合物を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例2中の触媒4-3を用いた。各反応温度での試験の結果を図5に示す。AlとNiからなる触媒は、CH₄F₆、C₂H₂F₆に対しても高い分解活性を有する。又、これらの窒素化合物に対しては600°C程度の低い温度でも高い活性を有し、特にCH₄F₆に対しては、反応ガス中のCH₄F₆濃度が0.1%の場合、300°Cでも3.5%分解した。

【0068】(実施例5) 本実施例は、C₂F₆の分解における水蒸気の影響を調べた結果である。試験条件は、空間速度1,000每時とした以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例1中の触媒4を用い、反応温度は700°Cとした。試験は反応開始から2時間後まで水蒸気を供給し、その後、水蒸気の供給を停止した。5時間後再び水蒸気を供給し始めた。試験の結果を図6に示す。水蒸気の添加時に分解率が高まりC₂F₆の分解は加水分解によることが明らかとなった。

【0069】(実施例6) 本実施例は、AlとNiからなる触媒4-3を用いて、SF₆、C₂F₆の分解を行った結果である。SF₆の試験条件は、純度99%以上のSF₆を用い、空間速度1,000每時とし、SF₆を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。C₂F₆の試験条件は実施例1と同様である。試験結果を図7に示す。反応管入口の反応ガス中のSF₆量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のSF₆量をTCDガスクロマトグラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、反応温度550-700°CでのSF₆分解率は9.9%以上であった。C₂F₆の分解試験では、700°C以上の反応温度で高い反応率が得られた。

【0070】

【数2】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のSF}_6\text{量}}{\text{供給したSF}_6\text{量}} \times 100 (\%) \quad \cdots (\text{数2})$$

【0071】(実施例7) 本実施例は、AlとNiからなる触媒4-3を用いてNF₃の分解を行った結果である。試験条件は、純度9.9%以上のNF₃ガスを用いた以外は実施例6と同様である。反応温度を700°Cとした。反応管入口の反応ガス中のNF₃量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のNF₃量をTCDガスクロマト*10

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のNF}_3\text{量}}{\text{供給したNF}_3\text{量}} \times 100 (\%) \quad \cdots (\text{数3})$$

【0073】(実施例8) AlとZnを原子比でAl:Zn=8.5:1.5(モル%)含む触媒を用いてCF₄、C₂F₆、CHF₃の分解を行った。

【0074】CF₄の分解は、純度9.9%以上のCF₄ガスに空気を添加して希釈し、更に水蒸気を添加し、所定の反応温度で触媒と接触させることによって行った。空間速度は1,000 每時である。

【0075】反応ガス中のCF₄濃度は約0.5%である。水蒸気はCF₄ガスの約50倍となるように流量を調節した。

【0076】CHF₃及びC₂H₆の分解も同様にして行った。

【0077】図9の試験結果を示す。AlとZnからなる触媒はCHF₃、CF₄に対しても高い分解活性を示す。C₂F₆に対しては、700°C前後あるいはそれ以外の温度にすれば高い分解活性を示すことが明らかにされた。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、CF₄、C₂F₆などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を効率良く分解処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の処理プロセスを示す図である。

【図2】本発明の各触媒の性能を示す図である。※

* グラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、分解率は9.9%以上であった。また、700°C以下の分解率を図8に示す。400°Cでも分解率9.9%が得られた。

【0072】

【数3】

※ 【図3】本発明のAl-Ni触媒のCF₄分解性能を示す図である。

【図4】本発明のAl-Zn触媒のCF₄分解活性を示す図である。

【図5】本発明のAl-Ni触媒のCHF₃、C₂F₆、CF₄の分解活性を示す図である。

【図6】本発明のAl-Ni触媒のCF₄分解における水蒸気の影響を示す図である。

【図7】本発明のAl-Ni触媒のSF₆、C₂F₆の分解活性を示す図である。

【図8】本発明のAl-Ni触媒のNF₃分解活性を示す図である。

【図9】本発明のAl-Zn触媒のCF₄、C₂F₆、CHF₃の分解活性を示す図である。

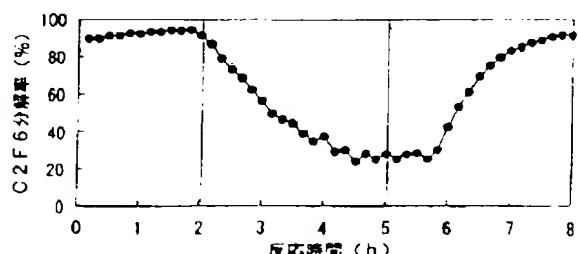
【図10】本発明の一実施例による分解処理装置の概略構成図である。

【符号の説明】

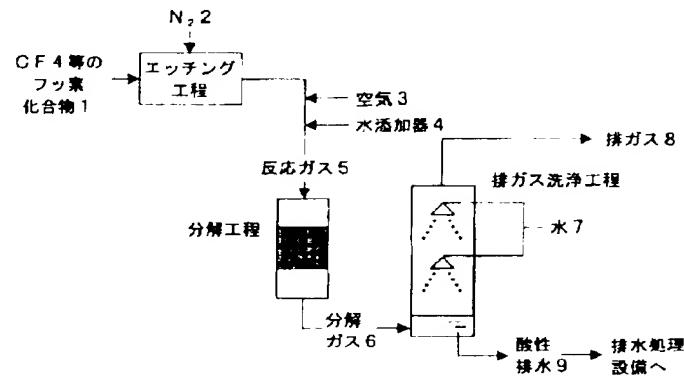
1…CF₄などのフッ素化合物、2…N₂、3…空気、4…水添加器、5…反応ガス、6…分解ガス、7…水、8…排ガス、9…酸性排水、10…人口スプレー、11…イオノ交換樹脂、12…予熱器、13…セータ、14…触媒、15…反応器、16…スプレー手段、17…冷却室、18…充填材、20…排ガス洗浄槽、21…プロパン、22…ポンプ。

【図6】

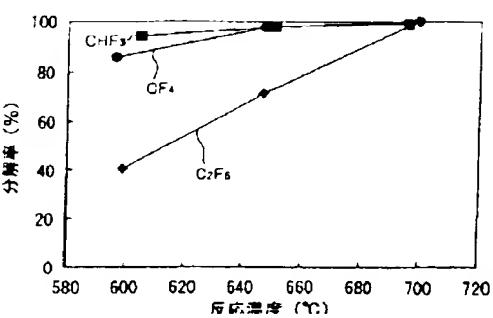
図 6



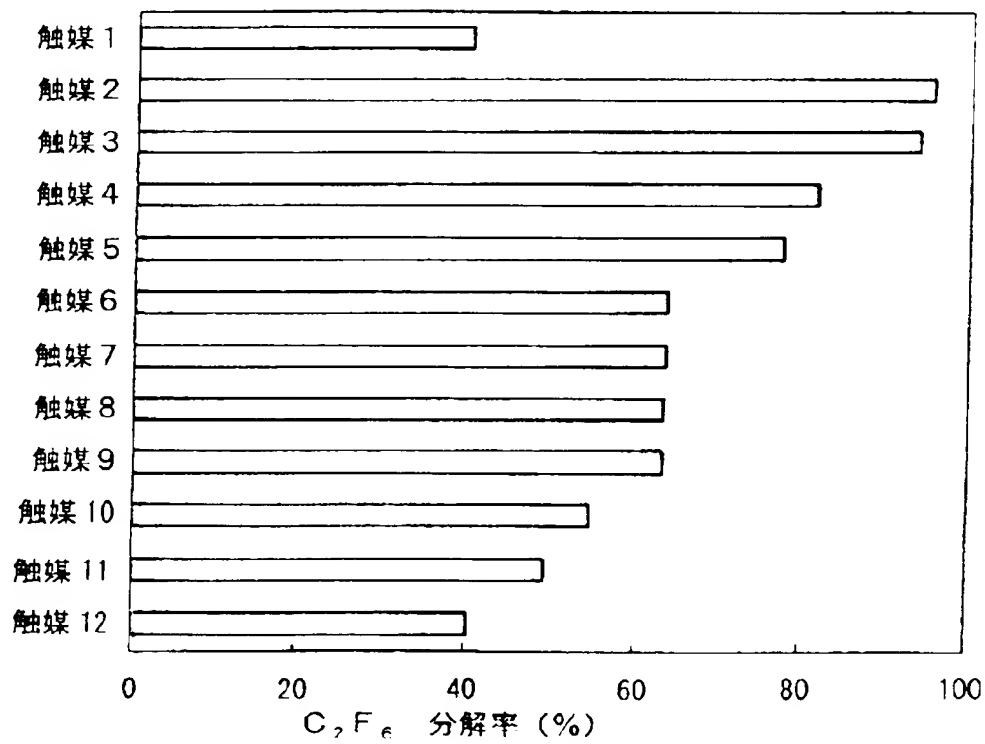
【図1】

図
一

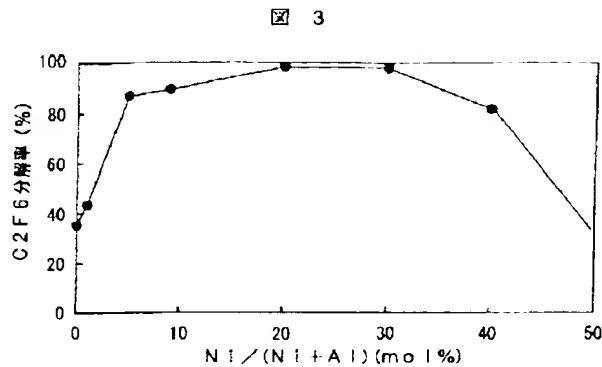
【図5】

図
5

【図2】

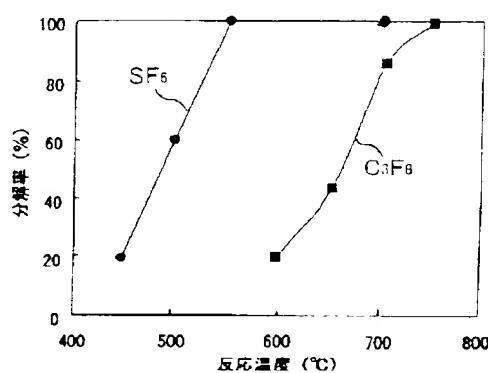
図
2

[133]



【图 7】

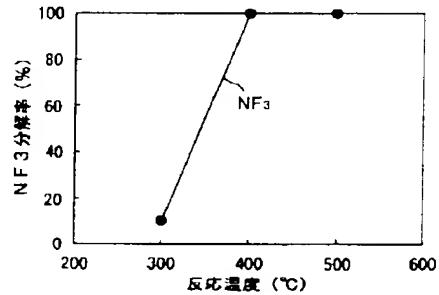
圖 7



〔文〕9〕

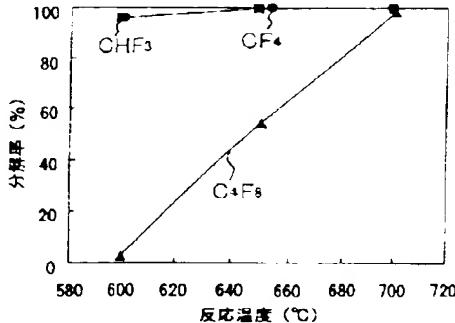
〔图8〕

8



【图10】

9



10

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | |
|---------------|--------|--------|---------------|
| B 01 J | 23/10 | B 01 J | 23 14 A |
| | 23/14 | | 23/42 A |
| | 23/42 | B 01 D | 53/36 D |
| | 23/745 | B 01 J | 23/74 3 0 1 A |
| | 23/75 | | 3 1 1 A |
| | 23/755 | | 3 2 1 A |

(72) 発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 小坂畠 茂
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 玉田 慎
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内
(72) 発明者 入江 一芳
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内